



TITLE:

3 リンテンの定量について(白金抵抗温度計による凝固点の測定に関する研究(第1報))

AUTHOR(S):

中島, 稔; 松村, 隆

CITATION:

中島, 稔 ...[et al]. 3 リンテンの定量について(白金抵抗温度計による凝固点の測定に関する研究(第1報)). 防虫科学 1954, 19(1): 19-25

ISSUE DATE:

1954-02-28

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/156834>

RIGHT:

of pip. but. 1.69 at 23°, showing the former exhibiting 0.612 time as strong as that of latter in synergistic action; and that the same of egonol cryst. for allethrin being 1.40; that of pip. but. 1.84 at 25°, showing the former exhibiting 0.761 time as strong as that of latter in synergistic action.

Thus, the degree of synergism of egonol for

allethrin is less than that of egonol for pyrethrins, and this experimental results coincide with the previous investigators' data⁽¹⁻⁴⁾ that in general, combinations of allethrin with synergists show a lower order of synergism than similar combinations of pyrethrins with synergists.

Studies on Determination of Lindane (Measurement of Freezing Point by Platinum Resistance Thermometer. 1.) Minoru NAKAJIMA and Takasi MATSUMURA (Laboratory of Agricultural Chemicals, Kyoto University) Received Jan. 25, 1954. *Botyu-Kagaku* 19, 19, 1954 (with English résumé, 24)

3 リンデンの定量について (白金抵抗温度計による凝固点の測定に関する研究 (第1報) 中島 稔, 松村 隆 (京都大学 農薬化学研究室) 29. 1. 25 受理

リンデンの凝固点を、白金抵抗温度計と電位差計を用いて精密に測定し、凝固点降下度よりリンデンを定量した。

近年リンデンの需要が急激に高まり、それにつれてその生産量も次第に増加して来た。リンデンとは、国際的に γ -BHC を 99% 以上含有するものと規格されてをり、その定量法に関しては、凝固点降下法により己に E. E. Toops⁽¹⁾, E. Emschwiller⁽²⁾ 等によつて可成り詳細に研究され、又、A. Kofler⁽³⁾ は、顕微鏡を用いて BHC 各異性体の結晶学的研究からその純度の定量を試みた。

又、白金抵抗温度計により温度を測定する方法は己に多く報告されている^{(4) (5) (6)} が、Mueller bridge⁽⁷⁾ や Smith difference bridge⁽⁸⁾ 又は D. R. Stull⁽⁹⁾ 等によつて提案された方法は、何れも特別な測定装置を必要とするので、我々は白金抵抗温度計、精密電位差計及び標準抵抗を用いて、比較的簡単に且つ可成り正確に凝固点を測定し得る装置を考案しリンデンの定量を行った。

(A) 測定装置

使用した凝固槽及び測定回路を、第1図及び第2図に示す。

凝固槽に使用したニクロム線は、B. S. No. 25 で約 330 cm であり、75 W 約 20 分で約 10 g のリンデンが完全に融解する。冷却速度は、加電圧を調節する事により変化させた。凝固槽については、己に Mair, Glasgow, Rossini⁽¹⁰⁾ 等が考案してをり、凝固曲線の解析に重要な役割を示す冷却速度は凝固槽の外套管の真空度を調節する事によりなすべきであると報告している。我々は引続きこの実験を行つてゐるが、溶液の純度が高い場合は上記の方法でも著しい誤差を与え

ないものと思われる。攪拌棒は、中空の硝子管で乾燥空気又は乾燥窒素ガスが流通出来る様になつてゐる。その理由は、リンデンの工場製品中には、水分共の他の揮発成分が含まれてをり、これらの成分は第4図に示す様に、測定中に逸散するので、凝固点は測定回数と共に変化するが、順次一定となる。併し、乾燥空気又は、乾燥窒素ガスを通ずると、最初から安定な凝固点を求める事が出来るからである。尚、溶液に溶解するガスの影響については、己に Scatchard⁽¹¹⁾ が無視出来る事を報告している。攪拌は測定中も行い、振幅約 2 cm で上下し攪拌回数は 80/min. である。

白金抵抗温度計は、白金線 (直径約 0.08 mm. 長さ約 130 cm) を、直径 7 mm, 長さ約 2.5 cm の硝子棒に巻き付け、外部を硝子製保護管で熔融密着したものである。(第3図)

(B) 測定方法

電池が充分安定した後、 R_{100} の電圧降下度より R_1 を適当に選んで PRT を流れる電流を、5~10 mA にする。次に SW を R_{25} に切換へ、電位差計の回路に R_3 を入れ電位差計のダイヤル指示を 0.9 に、ドラムを約 0.1 にし、 R_2 によつて検流計を平衡させる。この時のドラムの正確な読みを m_1 とし、 t 秒後 SW を PRT に切換へ、ダイヤル及びドラムにより検流計を平衡させる。この時の読みを R_x とし、更に t 秒後 SW を R_{25} に切換へ前と同様 m_2 を読みとる。この時、測定温度は $2R_x/m_1+m_2$ の比で示される。次にこの値に、 R_{25} の室温による温度補正係数を乗ずると、更正值 M を得る。この温度補正係数を表示す

ると、第5図の通りである。(一般に、白金抵抗温度計の温度による抵抗変化は、(1)式で示される。

$$R_t = R_0 \left[1 + \alpha \left(1 + \frac{\delta}{100} \right) t + \frac{\alpha \delta}{10000} t^2 \right] \dots (1)$$

但し、 R_0 、 R_t は、夫々 0° 、 t° における白金抵抗温度計の抵抗値であり、 α 、 δ は、白金線の種類によつて定る固有値である。上で求められた M は、(1)式の R_t/R_0 に相当する。

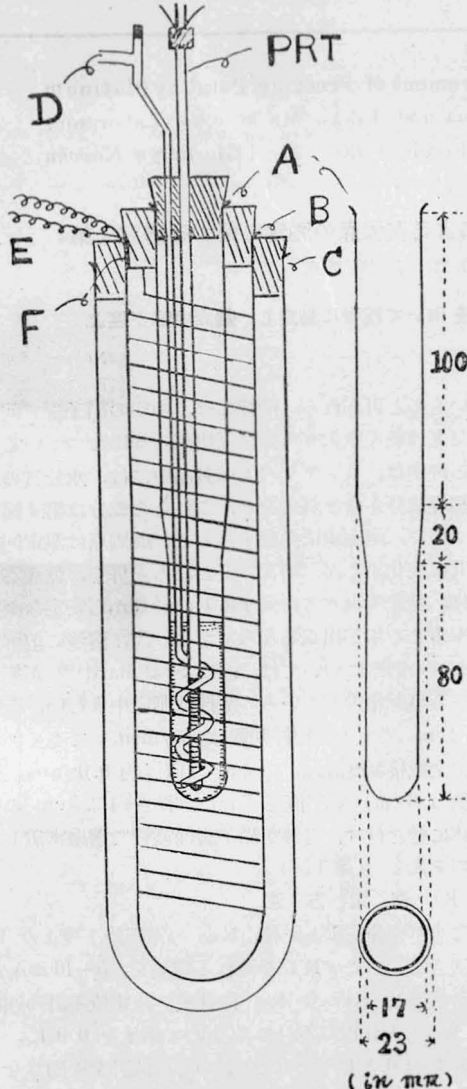


Fig. 1

Freezing Apparatus

- A : Freezing Cell
- B : Heating Jacket (4×25 cm)
- C : Glass Jacket (6×25 cm)
- D : Stirrer (3 mm, diameter)
- E : Nichrome Wire
- F : Insulator

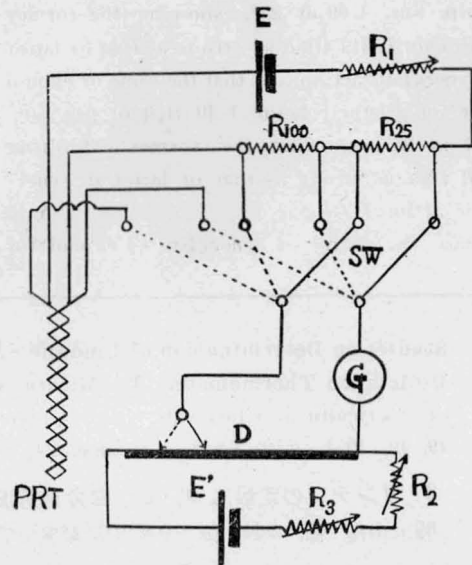


Fig. 2

Measuring Circuit

- E, E' : Battery, 2 V
- R : Standard Resistance, ca 25 ohms (oil immersion)
- R : Standard Resistance, 100.002 ohms (oil immersion) Current Capacity, 0.075 A.
- G : Galvanometer
- D : Potentiometer Drum
- R_1, R_2, R_3 : Variable Resistance, each corresponds to 50~250, 80~100, 200~600 ohms.
- SW : Changing Switch
- PRT : Platinum Resistance Thermometer, (ca. 25 ohms)
- $\alpha = 3.9092 \times 10^{-3}$
- $\delta = 1.62523$,

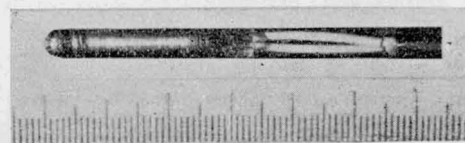


Fig. 3

Platinum Resistance Thermometer

更正値 M より、(2)式によつて白金温度 (T_p) を求める。

$$T_p = \frac{1}{\alpha} (M - 1) \dots (2)$$

次に、この白金温度に、補正値 $D\delta$ を加えると、測定温度 (t) を知る事が出来る。

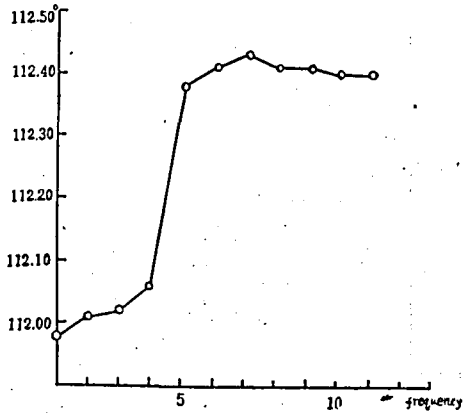


Fig. 4
The Effect of Volatile Components.

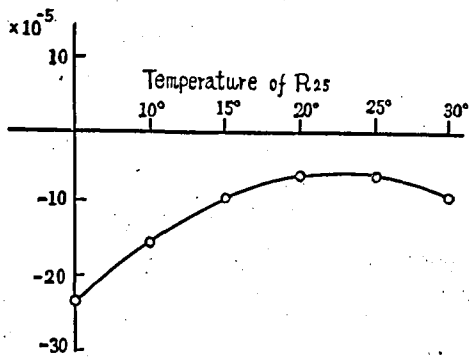


Fig. 5
Correction Curve of R_{25}

$$D_s = \delta \left(\frac{t}{100} - 1 \right) \frac{t}{100} \dots\dots\dots (3)$$

$$t = T_p + D_s \dots\dots\dots (4)$$

更に、白金抵抗温度計の抵抗値測定の場合、これに流す電流は、通常 10 mA 以下であるが温度計のコイルの温度は、自己加熱の影響で周囲の測定温度より少し高くなる故に、真の温度は測定温度にこの自己加熱による補正係数を乗じなければならない。

又使用したリンデンは、充分精製を行つたがその凝固点に著しい変化がなかつたので、最も純粋と思われるものについて凝固曲線を求めた所、第6図の様な典型的な曲線を得る事が出来たので、何回もこの測定を繰返し、得た測定値の histogram を画くと、第7図に示す如くなり、これから統計学的方法により、この測定方法の精度を求めた所、 0.03° の誤差範囲内で測定出来る事が判つた。

(C) リンデンの定量について

純粋と思われる物質の凝固点解析は已に Taylor, Rossini⁽¹³⁾ 及び Herrington⁽¹⁴⁾ 等によつて、理論的に

研究されているが、本実験では凝固曲線の最高の点をもつて凝固点とした。

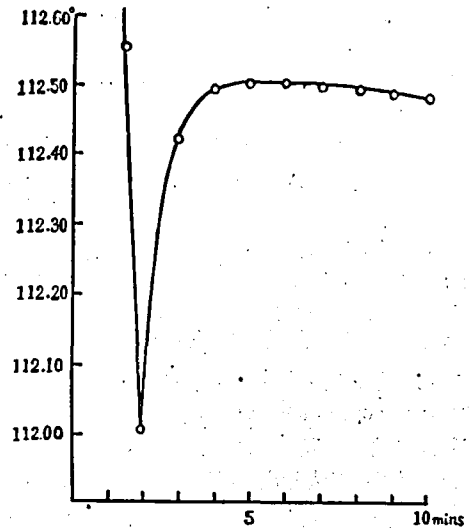


Fig. 6
Normal Freezing Curve of Pure γ -isomer

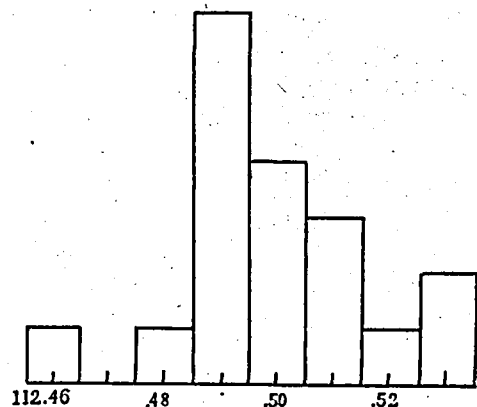


Fig. 7
Histogram

理想溶液又は稀薄溶液に、Raoult の法則、及び Clausius-Clapeyron の法則を適用すれば次式が得られる。

$$\begin{aligned} -\ln N_1 &= -\ln(1 - N_2) = N_2 + \frac{1}{2}(N_2)^2 + \dots\dots \\ &= \frac{L}{RT_0^2} (T_0 - T) \left[1 + \left(\frac{1}{T_0} - \frac{a}{2L} \right) \times \right. \\ &\quad \left. (T_0 - T) + \dots\dots \right] \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

但し N_1 は主成分のモル分率、 N_2 は不純物のモル分率 T_0 は主成分の凝固点、 L は主成分の T_0 における融解熱 a は主成分の液体及び固体の 1 モルの熱

容量の差であり、 $(T_0 - T)$ は凝固点降下度、 R は気体定数である。今

$$\Delta = L/RT_0^2 \dots\dots\dots(7)$$

とし、 N_2 が極めて小さいと仮定すれば、(6) 式は次の様になる。

$$T_0 - T = \Delta T = N_2/A \dots\dots\dots(8)$$

故に主成分の濃度は

$$\log \text{mol\% } N_1 = 2 - A \times \Delta T / 2.3026 \dots\dots\dots(9)$$

となる。ここで、 A は cryoscopic constant である。

実験により、この値を求めると 0.012 (モル分率/1° 降下) となり、この値を (7) 式に入れて、融解熱は約 3600 カロリー/モル を得る。又、融解のエントロピーは、9.4 (エントロピー単位) となる。この事は過冷却に伴う誤差を無視出来る事を示している⁽¹⁵⁾。

尚 cryoscopic constant の決定の際、不純物の濃度が高い場合は、第8図に示す様な polymorphism を現わしたが、冷却速度を変化さす事により、第9図の様な正常な曲線を得た。此の現象については、目下更に詳細な研究を行つているが、不純物の濃度が余り高くない場合、上記の cryoscopic constant が信頼出来るものとして工場製品の分析を行つた。(第7表) この結果、これらの工場製品は規格に合致するものと思われる。併しこれらの凝固点は、揮発成分を考慮にいれてない事に注意する必要がある。

終りに、常に御指導御鞭撻を賜つた武居教授に深く感謝し、白金抵抗温度計の試作その他種々御援助賜つた島津製作所、及び多量の試料を頂いた鐘ヶ淵化学工業株式会社にも厚く御礼申し上げる。

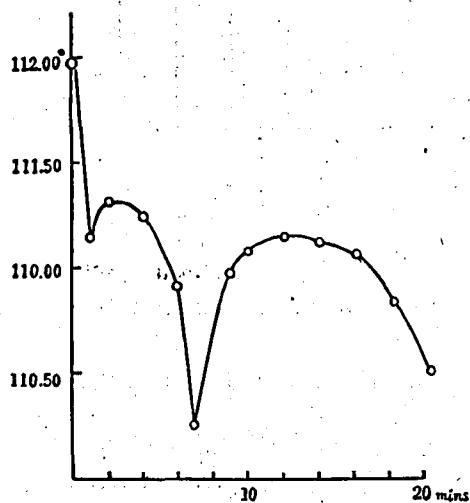


Fig. 8
Freezing Curve ($\alpha + \gamma$ -BHC, 98.51wt%,
cooling rate = 1.7°/min)

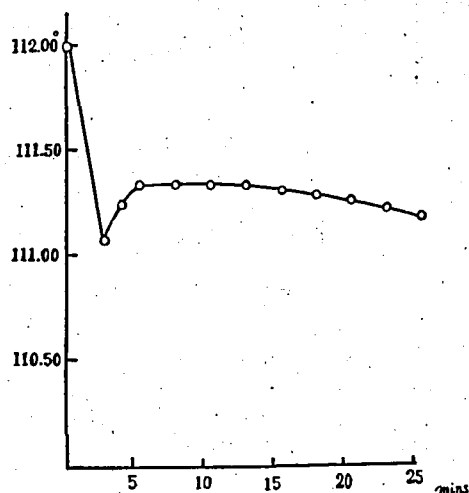


Fig. 9
Freezing Curve ($\alpha + \gamma$ -BHC, 98.51wt%,
cooling rate = 1°/min)

実験結果

(I) 白金抵抗温度計の自己加熱補正

白金抵抗温度計を流れる電流を、室温 (20~25°) に於て 5~10 mA にし、自己加熱の補正を行つた。第1表に於て、実験 1, 2, 3 は、異つた試料を用いた場合の値である。平均値として 5 mA の場合は 0.9996, 10 mA の場合は 0.9986 を得る。第2表以下に示す値は、何れもこの係数を乗じて、電流を 0 にした場合の値である。

Table 1
Correction of Self-heating of Platinum
Resistance Thermometer

Experiment 1		Experiment 2		Experiment 3	
Current (mA)	F. P. (°C)	Current (mA)	F. P. (°C)	Current (mA)	F. P. (°C)
5.000	112.439	5.000	112.507	5.005	112.457
5.000	112.431	5.000	112.543	5.005	112.459
9.980	112.577	5.000	112.533	5.005	112.457
9.980	112.578	10.175	112.642	10.000	112.607
		10.175	112.679	10.000	112.603
		10.175	112.674	10.000	112.608
		10.175	112.677		

Correction Coefficient

5 mA	0.9996	5 mA	0.9997	5 mA	0.9996
10 mA	0.9983	10 mA	0.9986	10 mA	0.9983

(II) 水分及び揮発成分の影響について

(a) 除去しない場合

精製されたリンデンを、そのまま秤量し凝固点を測定すると、第2表及び第4図に示す如く、測定毎に凝固点は増加している。又一回の測定時間は約30分である。尚、第1回目の測定の際、加熱されている間にも逸散する事が考えられるから、実際に含まれている水分及び揮発成分は、更に多い事が考えられる。

Table 2
The Effect of Moisture and Volatile Components

Frequency	Exp. 1 (°C)	Exp. 2 (after 24hrs) (°C)
1	111.978	112.403
2	112.107	112.397
3	112.222	112.392
4	112.256	112.395
5	112.381	
6	112.410	
7	112.426	
8	112.410	

(b) 除去した場合

此等の影響を除く為に、第1図に示した攪拌棒から測定開始まで約20分間窒素ガス、又は乾燥空気（硫黄

及び無水硫酸中を通したもの）を通じた所、第3表に示す如く、第1回目から安定した凝固点を示した。

実験2, 3は、24時間又は48時間後、再び窒素ガス又は乾燥空気を通じて行つた値である。

(III) 測定方法の精度検定

第3表に於て、乾燥窒素ガス及び乾燥空気を通じた場合、同一母集団に属するものとして、 χ^2 検定を行つた所、第4表より $\chi^2 < \chi^2_{(0.05)} = 5.69$ となり、第7図は正規分布をなし、標準偏差 $S = 0.017$ であつた。

(IV) 純 γ -BHC の凝固点

リンデンの工場製品、並びに当研究室で精製を行つた試料の中、最も高い凝固点を示すものをもつて、純 γ -BHC とし、その凝固点を測定した所、第5表に示す通りである。凝固曲線は第6図に示す通りで、polymorphism の現象を示さなかつた。

平均値として、112.50° をもつて最も純粋な γ -BHC の凝固点とした。

(V) Cryoscopic constant の決定

純粋な γ -BHC に、不純物として、 α -BHC (mp. 156~157°) を加えその凝固点降下度より Cryoscopic constant を求めた所、第6表に示す通りである。表中※印を附したものは、第8図に示す様な polymorphism を現した。併し、此の現象は冷却速度を変化さす事により、第9図に示す様な曲線にする事が出来

Table 3
The Effect of Moisture and Volatile Components

Frequency	Passed N ₂ -gas for 20 mins			Passed dried air for 20mins	
	Exp. 1 (°C)	Exp. 2 (after 24hrs) (°C)	Exp. 3 (after 48hrs) (°C)	Exp. 1 (°C)	Exp. 2 (after 24hrs) (°C)
1	112.526	112.512	112.520	112.499	112.462
2	112.502	112.439	112.507	112.494	112.499
3	112.491	112.439	112.509	112.497	112.494
4	112.494	112.482			112.497
5		112.437			

Table 4

Class	f	$x' = \frac{x - \bar{x}}{s}$	difference of E'x	f _m	χ^2
112.455 485	2	-2.60~-0.82	0.2014	4.0	1.0
112.485 495	7	-0.82~-0.24	0.1991	3.6	3.2
112.495 505	4	-0.24~ 0.35	0.2316	4.4	0.04
112.505 515	3	0.35~ 0.94	0.1896	3.6	0.1
112.515 535	3	0.94~ 2.20	0.1597	3.0	
	19		0.9814	18.6	4.34

Table 5
Freezing Point of Pure γ -BHC

Frequency	Freezing point (°C)	Cooling rate (°/min.)
1	112.49	0.82
2	112.51	0.88
3	112.49	0.74
4	112.53	0.90
5	112.51	1.30
6	112.48	0.95

た。極大現象を示すものでは、最初の極大点が、凝固点を示すものと思われる。Cryoscopic constant を、polymorphism を示さないものについて平均すれば、0.012モル分率/1° 降下となる。此の値より第2表の水分及び揮発成分を求めると、約 0.6% となる。

Table 6
Determination of Cryoscopic Constant

Sample No.	BHC (mol fraction)	Freezing point (°C)	F. P. depression (°C)	A. (mol/1°)
1	0.99504	112.06	0.44	0.012
2	0.99474	112.08	0.42	0.012
3	0.99452	112.01	0.49	0.012
4	0.99363	111.96	0.54	0.012
5	0.99017	111.68	0.82	0.012
6	0.98535	111.36	1.14	0.013
7※	0.98506	111.32	1.18	0.013
8※	0.98044	111.89	1.61	0.012
9※	0.98033	110.87	1.63	0.012
10※	0.95910	109.53	2.97	0.014

(VI) 工場製品の分析

上で求めた cryoscopic constant を用いて、10社の工場製品を分析した結果は第7表の通りである。勿論、測定開始前に、揮発成分を除いてある。表中※印は米国製品である。

Table 7
Determination of Technical Lindane

Company	Freezing point (°C)	BHC (mol%)
A	112.50	100
B	112.12	99.54
C	112.19	99.62
D	112.36	99.84
E	112.39	99.87
F※	112.37	99.84
G	112.50	100
H	112.22	96.66
I	112.30	99.76
J	112.47	99.96

文 献

- (1) E. E. Toops, J. A. Riddick : Anal. Chem. **23**, 1106(1951)
- (2) E. Emschwiller et al. : Bull. soc. chim. France. 789(1952)
- (3) A. Kofler : Chem. Ber. **51**, 376(1951)

- (4) D. R. Stull : Ind. Eng. Chem. anal. ed. **18**, 234(1946)
- (5) B. J. Mair, A. R. Glasgow, E. D. Rossini : J. Research. Natl. Bur. Standards **26**, 591(1941)
- (6) A. R. Glasgow, F. D. Rossini : ibid. **35**, 355(1945)
- (7) E. F. Mueller : Bull. Bur. Standard **13**, 547(1916)
- (8) 大石二郎著 : 温度及びその測定法, 85(1946)
- (9) D. R. Stull : Rev. Sci. Instr. **16**, 3.8 (1945)
- (10) G. Scatchard et al : J. Am. Chem. Soc. **54**, 2676(1932)
- (11) 宮内鉄也著 : 温度測定, 204(1949)
- (12) Physical Method of Organic Chemistry Part I, p199(1949)
- (13) W. J. Taylor, F. D. Rossini : J. Research Natl. Bur. Standards **32**, 197(1944)
- (14) E. Herrington et al. : J. Chem. Soc. 199(1950)
- (15) 化学実験学, 第2部, 基本操作篇, 31(1946)

Résumé

Lindane is by definition at least 99% by weight of γ -isomer. Many works have been accomplished on determination of γ -isomer, but the difficulty was to measure the temperature precisely.

In these experiments we used the platinum resistance thermometer, standard resistance and potentiometer. The freezing apparatus and its circuit for the analysis are illustrated in Fig. 1 and 4.

First, the current of the circuit is adjusted to 5~10mA by variable resistance R_1 and measured precisely from the voltage depression of R_{100} , then the variable resistance R_3 is put in the potentiometer circuit and the variable resistance R_2 and R_3 are adjusted so that the potentiometer drum shows 1.00000. Turn the SW to PRT and measure the value of potentiometer drum, m.

But this observed value has to be corrected by the correction coefficient shown in Fig. 5 so that the value can be considered as the ratio R_t/R_0 of Callendar's formula. In this method we need not to read the voltage depression of R_{25} and PRT. We can calculate the measuring tempera-

ture according to the equation (2), (4) and (5), where α and δ represent the original coefficients of platinum resistance thermometer determined by ice-point, steam-point and sulphur-point. The correction coefficient of self-heating of platinum resistance thermometer is 0.9996 in 5 mA and 0.9986 in 10 mA. (Table 1)

The cooling rate of this apparatus is controlled by changing the voltage-charge of nichrome-wire.

The stirrer is made of a empty glass tube through which the dried air or nitrogen-gas is

constantly passed into the solution to remove the moisture and volatile components before the measurement.

The sample used in each experiment is 10g of lindane and the precision of this method is found to be 0.03° by statistical treatment.

The freezing point of pure γ -BHC is found 112.50° and the cryoscopic constant is 0.012 mol-fraction per degree for the concentration range, 99 to 100% and the entropy of melting is 9.4 E. U.

Gene Analysis of Resistance to DDT and BHC in *Drosophila melanogaster*. Masuhisa TSUKAMOTO (Genetical Laboratory, Faculty of Science, Osaka University) & Masahiro OGAKI (Department of Education, Naniwa University, Sakai, Osaka). Received Feb. 1 1954. *Botyu-Kagaku* 19, 25 1954 (with English résumé, 31).

4 ショウジョウバエの DDT 及び BHC 抵抗性の遺伝学的研究 塚本増久 (大阪大学理学部 生物学教室), 大垣昌弘 (浪速大学 教育学部) 29. 2. 1 受理

ショウジョウバエの DDT および BHC に対する抵抗性は完全優性の遺伝子によるものであつて、その染色体上における位置は共に $I-66\pm$ であると考えられるに至つた。この事実に基づいていわゆる cross resistance の問題についても新しい見解を述べた。

I. 緒 言

われわれは昆虫の殺虫剤に対する抵抗性の機構を解明する1つの手段として、ショウジョウバエを用いて遺伝学的に分析してきたが、その結果福岡系及び彦根系の異つた2系統において、その DDT 抵抗性は共に第Ⅰ染色体右腕の vg^{31} や sca^{32} の遺伝子の近くにある優性の遺伝子によつて支配されていることを知り、すでにその一部を報告した(塚本・大垣, 1953³³; 大垣・塚本, 1953³⁴)。

その後、遺伝子分析のための交配実験を行うのに適当な種々の突然変異型の系統を作り、DDT 抵抗性については更に詳細な実験を繰返すと共に、他の殺虫剤に対する抵抗性をも研究する目的で彦根系ショウジョウバエを用いてその BHC 抵抗性を遺伝学的に分析した。その結果、殺虫剤抵抗性遺伝子の染色体上の位置を決定することができたので、こゝでは DDT 及び BHC についてこれらの分析の結果を報告すると共に、或る薬剤に対して抵抗性をもつた昆虫は他の2・3の殺虫剤に対しても同時に抵抗性を示すという所謂 cross resistance 又は cross tolerance の機構についても遺伝学的見地から考察を行つた。

- 1) vg : vestigial wing in chromosome I
- 2) sca : scabrous eye in chromosome I

本文に入るに先だち、この研究を行うに当つて常に御指導御鞭撻を賜つた大阪大学吉川秀男教授、大島長造助教授、彦根系ショウジョウバエを採集する際に種々の御便宜にあづかつた彦根市衛生課長小林弘氏、DDT を恵与された京都大学化学研究所長沢純夫氏、BHC を恵与された旭硝子株式会社淀川工場大野勇氏、及び実験の際に種々の御手数を煩わした清水節子嬢の諸氏に深甚の謝意を表する。

II. 材料及び方法

DDT 抵抗性の系統としては、われわれは彦根系及び福岡系の2系統を従来より用いている。彦根系は DDT 以外に BHC やパラチオン、硫黄ニコチンなどに対しても他の多くの野生型・突然変異型の系統にくらべて抵抗性が強いことが判明したので、今迄2000—2500 γ /cc DDT 含有餌料で22代飼育してきたものを更に8 γ /cc BHC 含有餌料で2代以上飼育淘汰した後に、BHC 抵抗性系統として実験に供した。

遺伝子分析のために交配実験に用いた系統は、第Ⅰ・第Ⅲ・第Ⅳの各染色体に1つづつ劣性の突然変異形質をもつた cn ; ca ; gvl^{35} 及び cn ; $bar-3$; gvl^{36} と、

- 3) cn : cinnabar eye in chromosome I
- ca : claret eye in chromosome III
- gvl : grooveless in chromosome IV
- 4) $bar-3$: bar eye in chromosome III